

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 722 511

(21) N° d'enregistrement national :

95 08510

(51) Int Cl<sup>e</sup> : C 23 G 1/14, 1/02, B 08 B 7/04/H 01 L 21/02

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(12)

(22) Date de dépôt : 13.07.95.

(30) Priorité : 15.07.94 US 275632.

(71) Demandeur(s) : ONTRAK SYSTEMS INC — US.

(72) Inventeur(s) : KRUSELL WILBUR C.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 19.01.96 Bulletin 96/03.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : REGIMBEAU.

(54) PROCÉDÉ POUR ENLEVER LES METAUX DANS UN DISPOSITIF DE RECURAGE.

(57) La présente invention concerne un procédé pour enlever les contaminants métalliques dans un procédé de nettoyage de substrat. La présente invention peut remplacer d'autres systèmes de nettoyage de substrat ou être utilisée en association avec ceux-ci. Le présent procédé consiste à ajouter une solution d'acide critique à un milieu liquide d'un système de nettoyage de substrat semi-conducteur. Ce procédé est décrit utilisé en association avec un dispositif de récurage double face.

λ

La présente invention concerne des procédés de traitement d'un substrat et de manière plus spécifique un procédé destiné à l'enlèvement de contaminants métalliques pendant le traitement de nettoyage par exemple de pastilles de semi-conducteur.

5 Dans la fabrication de dispositifs à semi-conducteur, la surface des pastilles de semi-conducteur doit être nettoyée des contaminants de pastilles. S'ils ne sont pas enlevés, les contaminants de pastilles peuvent affecter les caractéristiques de performance du dispositif et peuvent provoquer un défaut du dispositif plus 10 rapide qu'habituellement.

En général, il existe deux types de contamination de pastilles: les particules et les films. Les particules sont des morceaux quelconques de matériaux présents à la surface d'une pastille et qui ont des limites pouvant être facilement définies, par exemple de la poussière de silicium, de la poussière provenant de l'atmosphère, des particules de matière plastique et des particules 15 de silicate. Les films sont des couches de matériau étranger situées sur les surfaces de la pastille, par exemple, des films métalliques, des résidus photorésistants et des résidus de solvant. Il doit être noté que les films peuvent être rompus et devenir des particules 20 métalliques superficielles par exemple.

Comme il existe deux types de contamination de pastilles, il existe aussi des processus de nettoyage séparés pour supprimer chacune de celles-ci. Les contaminants sous forme de film sont de manière générale enlevés 25 par des traitements chimiques de nettoyage et les particules sont de manière générale enlevées par récurage aux ultrasons ou la combinaison d'une pulvérisation sous pression élevée et d'un récurage mécanique.

Le procédé de nettoyage chimique le plus couramment utilisé est le procédé RCA. Le procédé RCA est

utilisé pour nettoyer du silicium nu ou des pastilles de silicium qui n'ont que des oxydes ayant poussé thermiquement. Ce procédé est constitué de six étapes. Tout d'abord, un nettoyage préliminaire de la pastille est effectué. La pastille est immergée dans un mélange d'acide sulfurique et d'oxydant (tel que  $H_2SO_4-H_2O_2$ ) qui enlève les agents photorésistants existant sur la pastille. Souvent, même si l'agent résistant a été préalablement pelé, la pastille est immergée à l'intérieur du mélange d'acide sulfurique-oxydant décrit ci-dessus pour préparer la surface de la pastille à l'étape suivante du procédé. Lorsqu'on a enlevé le mélange d'acide sulfurique-oxydant des pastilles, celles-ci sont alors rincées dans une eau déionisée et filtrée à une température comprise entre 18 et 23°C. Une telle eau est aussi utilisée pour toutes les autres étapes de rinçage du procédé RCA.

La deuxième étape du procédé RCA est la suppression des contaminants organiques résiduels et de certains métaux. Un mélange frais d'eau, d'hydroxyde d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O-NH_4OH-H_2O_2$ , 5/1/1 en volume) est préparé et chauffé approximativement entre 75 et 80°C. Les pastilles sont alors immergées dans la solution pendant approximativement 10 à 15 minutes, alors que la température est maintenue approximativement à 80°C. Les pastilles sont alors rincées pendant approximativement 1 minute dans de l'eau déionisée.

Si un film de dioxyde de silicium ayant poussé thermiquement ne recouvre pas complètement la pastille, alors la troisième étape du procédé RCA consiste à peiner le film d'oxyde aqueux formé dans la deuxième étape. Les pastilles sont immergées à l'intérieur d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'eau (HF-H<sub>2</sub>O, 1/10 en volume). Après immersion dans l'acide fluorhydrique, les pastilles sont rincées, mais pendant seulement 20 à 30 secondes. Ce rinçage court minimise la nouvelle croissance de l'oxyde.

La quatrième étape du procédé RCA est la désorption des contaminants atomiques et ioniques restants. Un mélange frais d'eau, d'acide chlorhydrique, et de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O-HCl-H_2O_2$ , 6/1/1 en volume) est préparé et chauffé approximativement à 75-80°C. Les pastilles sont immergées à l'intérieur de la solution pendant 10 à 15 minutes et sont ensuite rincées dans de l'eau déionisée.

Les étapes cinq et six consistent à sécher et stocker les pastilles, respectivement. Il doit être noté que dans toutes les étapes précédant le séchage, les pastilles sont maintenues mouillées entre chacune des étapes.

Le procédé RCA est largement utilisé mais pose encore certains problèmes. Un problème avec le procédé RCA est que les vapeurs d'ammoniac et d'acide chlorhydrique forment une fumée particulaire de chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) lorsqu'elles sont mélangées. Ainsi, les solutions de l'étape deux et de l'étape quatre doivent être maintenues séparées (c'est-à-dire sous des capots d'échappement différents) pour éviter la contamination des pastilles par des particules colloïdales de  $NH_4Cl$ . Un second problème avec le procédé RCA est que la solution de nettoyage de l'étape 2 doit être surveillée étroitement pour empêcher la déplétion de  $H_2O_2$ , du fait que  $NH_4OH$  en absence de  $H_2O_2$  attaque chimiquement le silicium. En tant qu'exemple, une déplétion de  $H_2O_2$  peut apparaître si on laisse monter la température de la solution au dessus de 80°C, point au niveau duquel s'ensuit une décomposition rapide de  $H_2O_2$ . En tant qu'autre exemple, si des impuretés peuvent s'accumuler dans la solution, elles peuvent accélérer la décomposition de  $H_2O_2$ . Un autre problème avec le procédé RCA est que pratiquement chaque étape se termine par un rinçage à l'eau déionisée. Donc, le processus dans son ensemble consomme une grande quantité d'eau.

tité d'eau. Aussi, un autre problème avec le procédé RCA est que des contaminants métalliques supplémentaires sont déposés réellement sur la surface de la pastille du fait de l'hydroxyde d'ammonium.

Une amélioration du procédé RCA est l'utilisation d'un nettoyage par pulvérisation centrifuge au lieu d'un nettoyage par immersion dans des solutions. Le processus de nettoyage par pulvérisation centrifuge agit par utilisation d'une séquence de fines pulvérisations de solution de nettoyage et d'eau de pureté élevée pour mouiller les pastilles, qui sont enfermées dans une chambre purgée à l'aide de N<sub>2</sub>. Il existe de nombreux avantages à utiliser un nettoyage par pulvérisation centrifuge à la place d'un nettoyage par immersion dans des solutions, par exemple: on consomme des plus petits volumes de produits chimiques et d'eau déionisée (approximativement deux tiers de moins) et les surfaces de pastilles sont exposées continuellement à des solutions fraîches de réactif. Un autre avantage du nettoyage par pulvérisation centrifuge est que puisque les pastilles ne doivent pas être transférées d'une solution vers une autre, le système peut être automatisé en permettant donc que l'environnement du processus soit commandé avec soin.

Un procédé d'enlèvement de la contamination particulière insoluble est le récurage aux ultrasons. Dans le récurage aux ultrasons, les pastilles sont immergées dans un milieu liquide adapté auquel est appliquée une énergie sonore située dans la plage allant de 20000 à 50000 Hz. Une cavitation, la formation et l'écrasement rapides de bulles microscopiques dans le milieu liquide sous l'effet de la pression de l'agitation sonore, produisent des ondes de choc qui heurtent les surfaces de la pastille. Les ondes de choc déplacent la matière particulière et la désagrègent. Une amélioration par rapport au récurage aux ultrasons est le bain mégasonique. Le bain

mégasonique applique les mêmes principes que les nettoyage aux ultrasons mais cependant, le bain mégasonique utilise des ondes sonores de fréquence plus élevée, d'approximativement 850 kHz. Aussi, le bain mégasonique peut

5 agir à l'aide des mêmes solutions qu'utilisées dans le processus chimique d'enlèvement de film du type RCA. L'utilisation des solutions RCA dans le bain mégasonique permet le nettoyage chimique et la désorption des contaminants tout en enlevant simultanément les particules.

10 Comme pour tous les traitements de nettoyage, le récurage aux ultrasons et le bain mégasonique ont des problèmes qui leur sont associés. Un premier problème est la nécessité d'empêcher que les ondes de choc ne transportent les particules et ne les redéposent sur les surfaces de la pastille lorsqu'elles sont détachées et tombent dans le milieu liquide. De manière courante, pour remédier à ce problème les particules sont enlevées à l'aide d'un débordement ou d'une filtration. Un autre problème associé au récurage aux ultrasons et au bain mégasonique est la rupture mécanique du film formant substrat résultant de l'énergie ultrasonique imposée pendant le cycle de nettoyage. De manière fréquente, la rupture mécanique du film formant substrat entraîne une perte de film dans certaines zones ou, de manière extrême, la totalité du film peut être enlevée. Un autre problème avec le récurage aux ultrasons et le bain mégasonique est qu'on peut déposer plus de métaux sur la surface du substrat que l'on peut en enlever, si le milieu liquide contient de l'hydroxyde d'ammonium.

30 Un autre procédé pour enlever la contamination particulière insoluble est la combinaison d'une pulvérisation à pression élevée et d'un récurage à la brosse (brossage). Il existe deux types de récurage à la brosse pour les pastilles de silicium: un récurage sur un seul 35 côté et un récurage sur les deux côtés, les deux travaux

## 6.

étant pratiquement les mêmes. Pendant le récurage, une brosse est mise en rotation à travers la surface de la pastille. La brosse ne touche pas réellement la pastille mais fait de l'aquaplaning sur la surface de celle-ci. La 5 brosse (ou les brosses) imposent un mouvement aux solvants du dispositif de récurage et les solvants se déplaçant déplacent les particules. Une pulvérisation à l'aide de jets sous pression élevée est presque toujours utilisée avec le récurage à la brosse. Les jets sous pression 10 élevée pulvérissent de l'eau déionisée, à un niveau de pression d'approximativement 13,8 à 20,7 MPa, à travers la surface de la pastille et enlèvent les particules déplacées par la brosse ainsi que toutes les particules résiduelles engendrées par la brosse.

15 Le problème courant pour tous les procédés de nettoyage de pastille mentionnés ci-dessus est qu'aucun de ceux-ci n'enlève les métaux de la surface de la pastille. Le procédé RCA, du fait de l'utilisation d'hydroxyde d'ammonium, tend à ajouter plus de métaux sur la 20 surface de la pastille plutôt que de les enlever. Le récurage aux ultrasons, le bain mégasonique, et le récurage à la brosse ont le même problème que le procédé RCA si le solvant du dispositif de récurage comporte de l'hydroxyde 25 d'ammonium. Un autre problème en commun pour le récurage aux ultrasons, le bain mégasonique et le récurage à la brosse est qu'ils n'enlèvent pas les métaux à moins qu'ils ne soient sous forme de particules et même alors ils ont pour problème qu'ils redéposent les métaux sur la surface de la pastille.

30 Il est donc nécessaire qu'un procédé pour enlever les contaminants métalliques des surfaces d'une pastille puisse remplacer les procédés de nettoyage de pastilles existant ou être utilisé en combinaison avec ceux-ci pour chaque type de contaminant.

La présente invention décrit un procédé pour enlever les métaux d'une surface de substrat qui peut remplacer d'autres procédés et systèmes de nettoyage de substrat ou être utilisé en association avec ceux-ci.

5 La présente invention décrit un procédé dans lequel un substrat contaminé est placé dans un dispositif de récurage de pastille de semi-conducteur où le substrat est alors récuré dans un milieu liquide. Une solution acide est ajoutée au milieu liquide du dispositif de récurage afin d'enlever les contaminants métalliques de la surface du substrat.

10 Des caractéristiques et avantages supplémentaires de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, donnée à titre 15 d'exemple uniquement, faite en référence aux dessins annexés sur lesquels:

- la figure 1a est une vue de dessus d'une configuration générale de système de récurage double face (RDF),

20 - la figure 1 est une vue en coupe du système de récurage double face (RDF) de la figure 1a,

- la figure 1c est un schéma fonctionnel du système de récurage double face (RDF) de la figure 1b,

25 - la figure 2 est un ordinogramme des étapes générales de traitement exécutées dans chaque poste du système de récurage double face (RDF) des figures 1a, 1b et 1c.

On va décrire un procédé pour supprimer les métaux dans un dispositif de récurage. Dans la description 30 qui va suivre, de nombreux détails spécifiques sont établis tels que des étapes de traitement, des paramètres de traitement, des matériaux, des solutions spécifiques, etc., afin de fournir une compréhension complète de la présente invention. Il sera évident, cependant, pour 35 l'homme du métier, que ces détails spécifiques ne sont

pas nécessaires pour la mise en pratique de la présente invention. Dans d'autres cas, des étapes de traitement bien connues et des matériaux bien connus n'ont pas été décrits en détail afin d'éviter d'obscurez de manière inutile la présente invention.

La présente invention peut être utilisée dans de nombreux processus de nettoyage de substrat. Bien que la présente invention soit décrite en association avec le récurage d'une pastille ou d'un substrat, il sera noté que tout substrat ayant une forme similaire, c'est-à-dire un substrat de manière générale plat, peut être traité par les procédés et appareils de la présente invention. En outre, il sera noté que faire référence à une pastille ou à un substrat peut comporter un substrat semi-conducteur nu ou pur, avec ou sans produit dopant, un substrat semi-conducteur ayant des couches épitaxiales, un substrat semi-conducteur comportant une ou plusieurs couches de dispositif au niveau d'une étape quelconque du traitement, d'autres types de substrats comportant une ou plusieurs couches de semi-conducteur tel que des substrats ayant des dispositifs semi-conducteur sur isolateur ou des substrats pour traiter d'autres appareils et dispositifs tels que des panneaux d'affichage plat, des modules à plusieurs puces etc. Cependant, pour éviter d'obscurez la présente invention, la description qui va suivre va décrire le nettoyage d'une pastille en général et en tant qu'exemple de mode préféré de réalisation va décrire l'utilisation de la présente invention dans un traitement de récurage.

La présente invention peut remplacer des processus de nettoyage de pastille existant ou être utilisée en combinaison avec ceux-ci. Dans les processus de nettoyage de semi-conducteur des solutions basiques (solutions ayant un niveau de pH d'approximativement 7 à 14) sont utilisées pour enlever les particules et les

films des surfaces de la pastille. En général, les processus de nettoyage existant utilisent uniquement des solution basiques qui enlèvent les particules et les films qui ne contiennent pas de métaux. La présente invention ajoute une solution acide à une solution basique, aboutissant à l'équilibre, et créant donc une solution qui enlève simultanément les particules et les films qui ne contiennent pas de métaux ainsi que les particules et les films qui contiennent des métaux. En général, la présente invention implique l'utilisation de solutions d'acide citrique, seules ou supplémentées d'autres réactifs chélateurs ou modificateurs de pH, pour enlever la contamination d'une pastille, y compris les métaux. Aussi, la présente invention aide à empêcher le redépôt des particules contenant des métaux qui ont été enlevées ou qui ont été engendrées par le système de nettoyage lui-même.

La présente invention comporte l'utilisation de solutions d'acide citrique et d'autres solutions acides ayant des propriétés similaires dans des traitements de nettoyage de pastilles de semi-conducteur. Le concept général derrière l'utilisation d'acide citrique dans la présente invention est que l'acide citrique a des propriétés de chélation et de potentiel zéta qui la rendent utile dans la suppression des métaux de la surface d'un substrat de semi-conducteur et pour éviter que les métaux ne soient redéposés sur la surface du substrat lorsqu'ils ont été enlevés. La propriété de chélation de l'acide citrique permet une complexion, c'est-à-dire la formation de composés d'acide citrique et de métal, supprimant ainsi les métaux de la surface du substrat. La propriété de potentiel zéta de l'acide citrique va jusqu'à un potentiel zéta positif sur positif, entre la surface du substrat et toute particule contenant un métal, tel que la surface du substrat et la particule se repoussent l'une l'autre. Ainsi, la particule ne sera pas redéposée sur la

surface du substrat. Il sera évident pour l'homme du métier que d'autres solutions acides ayant des propriétés similaires à l'acide citrique peuvent être utilisées à la place de l'acide citrique ou en combinaison avec celui-ci, par exemple l'acide oxalique et le citrate di-ammonique.

Pendant le traitement d'un semi-conducteur et pendant le nettoyage d'une pastille de semi-conducteur, les substrats prélèvent des contaminants. En générale, il existe deux types de contaminants: les particules et les films. La présente invention est particulièrement utile dans la suppression de contaminants sous forme de particule et de film qui contiennent des métaux (contaminants métalliques), mais il sera évident pour l'homme du métier que d'autres contaminants tels que le silicium, une matière plastique, et des particules de silicate (contaminants généraux), seront aussi enlevés par la présente invention.

Il existe de nombreux procédés qui enlèvent les contaminants de la surface du substrat, tel que le procédé RCA, ou le récurage aux ultrasons, le bain mégasonique, et le récurage à la brosse en combinaison avec une pulvérisation haute pression (brossage). Chacun de ces procédés peut être mis en oeuvre dans différents modes de réalisation ou systèmes, par exemple, le récurage à la brosse peut être réalisé en utilisant un système de récurage à la brosse sur un seul côté ou un système de récurage à la brosse sur deux côtés. Quel que soit le mode de réalisation utilisé pour un procédé de nettoyage particulier, tous les procédés ont encore le problème constitué par le fait d'ajouter des contaminants métalliques sur le substrat.

Lorsque les substrats sont immergés dans des solutions de nettoyage et des solutions de rinçage, les substrats peuvent prélever de l'aluminium (Al) et du zinc

(Zn) contaminant provenant des matières plastiques utilisées dans le système de nettoyage. Aussi, si le système de nettoyage utilise une solution qui comporte de l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), la solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  peut entraîner le dépôt sur le substrat de contaminants métalliques supplémentaires tel que l'aluminium (Al), le zinc (Zn), le calcium (Ca) et le magnésium (Mg). Des procédés spécifiques de nettoyage peuvent entraîner plus de contamination métallique que d'autres. Par exemple, les procédés de nettoyage qui utilisent des dispositifs de récurage entraînent une contamination du substrat par les métaux alcalins aussi importante que l'excès existant dans les traitements sans dispositif de récurage. Les contaminants constitués de métaux alcalins proviennent de nombreuses sources, par exemple des matières plastiques utilisées dans le système de récurage et provenant des brosses de récurage elles-mêmes. La présente invention est par conséquent utile pour enlever les contaminants métalliques déposés pendant le traitement de pastilles de semi-conducteur ainsi que la contamination métallique entraînée par les processus de nettoyage eux-mêmes.

En tant qu'exemple et non pas de limitation, la présente invention est décrite en liaison avec un procédé de récurage, de manière plus spécifique un procédé de récurage double face. La figure 1a représente la vue de dessus d'une configuration générale de système de récurage double face (système RDF). Le dispositif de récurage comporte plusieurs postes. Chacun des ces postes représente une ou plusieurs étapes du processus de nettoyage du substrat. Les substrats contaminés sont chargés au niveau d'une extrémité du système et les substrats non contaminés ou moins contaminés sont déchargés à partir de l'autre extrémité du système. Un exemple de système et de systèmes de ce type est le dispositif de récurage double

face DSS-200 disponible auprès de On Track Systems, Inc. de Milpitas, California.

Les figures 1b et 1c représentent une vue en coupe transversale et un ordinogramme d'une configuration de système RDF (système de nettoyage) respectivement. La figure 2 représente un ordinogramme des étapes générales de traitement exécutées dans chaque poste du système de nettoyage RDF incorporant la présente invention. Habituellement, les substrats contaminés 100 sont envoyés vers le système de nettoyage après polissage mécanique chimique (PMC) ou à partir d'un banc humide. Au niveau du démarrage du processus de nettoyage les substrats contaminés 100 sont chargés à l'intérieur d'une cassette 180 pour pastille (et la cassette 180 est ensuite placée à l'intérieur du poste d'indexage d'humidité envoyée 110.

Dans le poste d'indexage d'humidité envoyée 110, l'état de surface des substrats 100 est modifié de puis hydrophobe vers hydrophile. La présente invention est utilisée dans cette étape de telle sorte que l'état de surface du substrat peut être modifiée sans l'augmentation habituelle de la contamination métallique superficielle associée à cette étape du procédé. Pour accomplir ceci, les substrats 100 sont immergés dans une solution d'acide citrique et de peroxyde d'hydrogène dont le niveau de pH a été ajusté entre approximativement 6,5 et 14. Il sera évident pour l'homme du métier que l'acide citrique peut être remplacé par d'autres acides ayant des caractéristiques similaires à celles de l'acide citrique, par exemple le citrate di-ammonique. Le niveau de pH de la solution d'acide citrique et de peroxyde d'hydrogène est ajusté en ajoutant une composition basique. Dans un mode couramment préféré de réalisation, l'hydroxyde d'ammonium est utilisé en tant que composition basique. Cependant, il sera évident pour l'homme du métier que des compositions basiques telles que de la choline, de l'hy-

droxyde tétraméthyle, ou toutes combinaisons de ceux-ci peuvent aussi être utilisées. Dans un mode de réalisation préféré, l'état de surface d'un substrat de silicium est modifié d'hydrophobe en hydrophile après approximativement 5 15 à 30 secondes dans une solution d'eau, de peroxyde d'hydrogène, et d'hydroxyde d'ammonium ( $H_2O-H_2O_2-NH_4OH$ , 20/1/0,09 en volume) et d'acide citrique selon un pourcentage pondéral d'approximativement 0,57. Un autre mode préféré de réalisation modifie l'état de surface 10 d'un substrat de silicium d'hydrophobe en hydrophile après approximativement 15 à 30 secondes dans une solution d'eau, de peroxyde d'hydrogène, et d'hydroxyde d'ammonium ( $H_2O-H_2O_2-NH_4OH$ , 10/1/0,08 en volume) et d'acide citrique selon un pourcentage pondéral d'approximativement 15 1,0. Il doit être noté que dans les modes préférés de réalisation décrits ci-dessus le peroxyde d'hydrogène et l'hydroxyde d'ammonium représente approximativement 28 à 30% des réactifs du concentrat. Lorsque l'état de surface des substrats 100 a été modifié en hydrophile, les 20 substrats 100 sont alors enlevés automatiquement de la cassette 180 et placés, un à la fois, à l'intérieur du poste de brossage extérieur 120.

Dans le poste de brossage extérieur 120, le substrat 101 est traité par l'intermédiaire d'un premier 25 récurage. Des jets d'eau 121 et 122 maintiennent le substrat humide pendant le premier récurage. Le substrat 101 est revêtu d'une solution d'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ ) par un système 123 de fourniture de produit chimique. Le système 121 de fourniture de produit chimique peut appliquer de différentes manières la solution sur le substrat 30 101. Un procédé de la technique antérieure consiste à pulvériser la surface du substrat à l'aide des produits chimiques. Un nouveau procédé consiste à déverser les produits chimiques directement sur les brosses 124 qui à 35 leur tour appliquent les produits chimiques sur la sur-

face du substrat. On peut se reporter à la demande de brevet intitulée "Drip chemical Delivery And Apparatus" au nom de Wilbur C. Krusell et autres, déposée à la même date que la présente demande, laquelle demande a été cédée à la cessionnaire de la présente demande.

La concentration de la solution d'hydroxyde d'ammonium varie avec le type de substrat qui doit être nettoyé. Des exemples de concentration et de substrats correspondants sont: l'utilisation de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 0,66% en poids pour utilisation dans le nettoyage de surfaces hydrophiles de silicium pur ou épitaxial et l'utilisation d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 2,0% en poids destiné à être utilisée dans le nettoyage de films d'oxyde ILD polis. Les solutions de  $\text{NH}_4\text{OH}$  sont habituellement constituées en poids et contrôlées par le niveau de pH. De manière générale, pour les exemples donnés ci-dessus, la solution à 0,66% en poids a un niveau de pH d'approximativement 11,2 et la solution à 2,0% en poids a un niveau de pH d'approximativement 11,8. Il est reconnu dans la technique que dans un environnement thermique stable ces niveaux de pH peuvent être commandés dans la plage de plus ou moins 0,1 unité. Il doit être noté que la solution d'hydroxyde d'ammonium peut comporter d'autres tensioactifs neutres ou alcalins (ioniques ou non-ioniques). Aussi, pour des applications à pH plus élevé, dans la plage de pH d'approximativement 12 à 13, de l'hydroxyde tétraméthyle, de la soude ( $\text{NaOH}$ ) et de la potasse ( $\text{KOH}$ ) peuvent être ajoutés à la solution d'hydroxyde d'ammonium.

Comme précédemment décrit, la solution d'hydroxyde d'ammonium et le système de brossage lui-même enlèvent les contaminants généraux mais ajoutent des contaminants métalliques sur la surface du substrat. Ainsi un autre récurage peut être utilisé pour enlever les contaminants métalliques supplémentaires.

Le substrat récuré 102 est alors enlevé automatiquement du poste de brossage extérieur 120 et placé dans le poste de brossage intérieur 130. Pendant le transfert depuis un poste de brossage vers le suivant, le substrat 102 est maintenu mouillé par des jets d'eau 122. Dans le poste de brossage intérieur 130, le substrat 102 est traité par l'intermédiaire d'un second récurage. Le substrat 102 est revêtu d'une solution d'acide citrique par un système de fourniture de produit chimique 131. Comme dans la première étape de récurage, le système 131 de fourniture de produit chimique peut appliquer la solution d'acide citrique en utilisant le procédé de la technique antérieure consistant à la pulvériser sur la surface du substrat ou en utilisant le nouveau procédé référencé ci-dessus consistant à la projeter sur les brosses 134 qui à leur tour l'appliquent sur la surface du substrat.

Non seulement la concentration et le niveau de pH de la solution acide varient avec le type de substrat nettoyé, comme avec la solution d'hydroxyde d'ammonium, mais le type d'acide utilisé varie aussi avec le type de substrat qui est à nettoyer. Plusieurs exemples (modes préférés de réalisation) de ces relations sont décrits ci-dessous. Cependant, il doit être noté que ceux-ci sont donnés à titre d'exemple et non pas de limitation de la portée de la présente invention. Il sera clair pour l'homme du métier que d'autres modifications de la présente invention aboutiront à des buts similaires.

Un mode préféré de réalisation est l'utilisation d'une solution alcaline constituée de citrate d'ammonium pour nettoyer des types spécifiques de substrat. Ces substrats comportent (mais ne sont pas limités à ceux-ci) des substrats de silicium pur, des substrats épitaxiaux de silicium, des oxydes CVD mis à croître thermiquement (dopés et non-dopés), et des oxydes PVD mis

à croître thermiquement (dopés et non-dopés). Les oxydes mis à croître thermiquement peuvent être nettoyés à la fois après dépôt et après polissage mécanique à l'aide de produit chimique.

5 Un second mode préféré de réalisation utilise une solution d'acide citrique constituée d'approximativement 0,05 à 10,0% en poids pour nettoyer les surfaces du substrat.

10 Un autre mode préféré de réalisation est utilisé pour réduire le niveau de contamination métallique après polissage métallique à l'aide de produits chimiques (CMP) tels que celle laissée en arrière par des boues contenant de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de céryum et des mélanges de ces boues avec des boues de silice fumées ou colloïdales standard. Dans ce mode préféré de 15 réalisation, les solutions d'acide citrique ou d'acide oxalique, et les solutions mélangées des deux réactifs ayant des niveaux de pH d'approximativement 1,6 à 2,8 sont utilisées. Par exemple, des solutions d'acide citrique d'approximativement 0,1 à 0,3% en poids sont utilisées pour nettoyer des substrats de silicium pur ayant une faible contamination. Un autre exemple est l'utilisation de solutions d'acide citrique d'approximativement 0,5 à 2,0% en poids pour nettoyer des substrats après 20 polissage CMP, en particulier lorsqu'une boue de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est utilisée pendant le procédé CMP. Un autre mode préféré de réalisation consiste lorsque ces mêmes solutions acides sont mélangées avec des tensioactifs dilués (en particulier des détergents acides) à aboutir à une solution de 25 nettoyage capable d'enlever les particules, les métaux et les films organiques superficiels.

30 Après le second récurage, le substrat 103 est alors enlevé automatiquement du poste de brossage intérieur 130 et placé à l'intérieur du poste de rinçage, mise en rotation et séchage 140. Pendant le transfert de-

puis le poste de brossage intérieur 130 vers le poste de rinçage, mise en rotation et séchage, le substrat 103 est maintenu humide par des jets d'eau 132. Le poste 140 de rinçage, mise en rotation et séchage rince met en rotation et sèche le substrat. Le substrat 104 représente un substrat traité dans le poste 140 de rinçage, mise en rotation et séchage. Au niveau de ce point, la pastille a été nettoyée. Cependant, il doit être noté que le substrat peut être encore nettoyé par utilisation d'un autre système de nettoyage tel qu'un bain mégasonique, un dispositif de récurage de face unique, ou etc. Si un autre nettoyage est voulu, le processus de suppression de méttaux est facilité si les substrats sont transportés et/ou stockés dans des solutions contenant de l'acide citrique.

Lorsque les étapes de rinçage, mise en rotation et séchage sont terminées, le substrat 105 est transporté depuis le poste de rinçage, mise en rotation et séchage 140 vers le poste de sortie 150 où le substrat 105 sera placé à l'intérieur d'une cassette 181. Le transfert est habituellement mis en oeuvre par un bras de robot qui lève le substrat à l'extérieur du poste 140 de rinçage, mise en rotation et séchage par ses bords et le place à l'intérieur de la cassette 181. La cassette est ensuite transférée vers un stockage ou vers un autre système de nettoyage ou de traitement.

Il sera clair pour l'homme du métier que certaines des étapes du système RDF décrites ci-dessus peuvent être mises en oeuvre dans un autre ordre ou à l'aide de solutions autres que celles présentées. Par exemple, les solutions d'hydroxyde d'ammonium et d'acide citrique utilisées dans les poste de brossage 120 et 130, respectivement, peuvent être inversées. En tant qu'autre exemple, différentes solutions, telles que de l'eau, peuvent être utilisées à la place de la solution d'hydroxyde d'ammonium. Pour d'autres exemples de solutions et d'éta-

pes de traitement se reporter aux exemples 1 à 4 décrits ci-dessous.

Il sera noté que bien que la description ci-dessus ait représenté l'utilisation de la présente invention dans un système de récurage double face, la présente invention peut être utilisée dans d'autres systèmes et processus de nettoyage. Par exemple, dans des systèmes de récurage simple face, l'étape de récurage à l'acide citrique peut être ajoutée entre l'étape de récurage à l'hydroxyde d'ammonium ou à l'eau et le cycle final de rinçage. Un autre exemple, dans des systèmes de récurage aux ultrasons et de bain mégasonique consiste à utiliser une solution d'acide citrique à la place ou en plus de l'un ou l'autre parmi la solution d'hydroxyde d'ammonium ou le récurage à l'eau. Un autre exemple, dans le procédé RCA, consiste à remplacer la solution d'hydroxyde d'ammonium par la solution d'acide citrique ou d'utiliser une étape séparée utilisant la solution d'acide citrique en association avec le procédé RCA. De plus, il sera noté que l'une quelconque des solutions d'acide citrique ou d'acide similaire peut être utilisée pour le stockage et/ou le transport des substrats pendant le processus de fabrication. Par exemple, les pastilles peuvent être stockées dans une solution d'acide citrique ou d'acide similaire après un traitement, tel qu'un traitement mécanique à l'aide de produits chimiques, transportées vers un processus de nettoyage tel qu'un processus de nettoyage décrit ci-dessus, à nouveau dans une solution d'acide citrique si on le désire, et ensuite stockées et/ou transportées dans une solution d'acide citrique avant le traitement suivant. Le stockage et le transport dans la solution d'acide citrique ou d'acide similaire aide à empêcher la contamination pendant le stockage ou le transport, ce qui est particulièrement bénéfique pour maintenir la propreté après un processus de nettoyage.

Il sera noté qu'en fonction de l'état du substrat (par exemple l'amplitude de la contamination sur la surface du substrat et quel type de contamination existe sur cette surface) et des résultats particuliers voulu

5 (par exemple on désire enlever des particules, des métaux ou les deux) les diverses solutions, procédés et systèmes de nettoyage peuvent être utilisés selon une grande diversité de combinaisons pour produire le substrat voulu.

Pour illustrer quelques types différents de systèmes et

10 de processus dans lesquels la présente invention peut être utilisée, les exemples qui suivent sont donnés (exemples 1 à 4). Les exemples 1 à 4 ne sont pas exclusifs et sont principalement utilisés en tant qu'illustration de la présente invention et ne limitent pas la portée de celle-ci. Une ou plusieurs étapes dans un exemple quelconque peuvent être utilisées à la place ou en plus d'étapes d'un autre exemple. D'autres modifications des

15 exemples peuvent être faites, y compris l'utilisation de concentrations différentes ou de combinaisons différentes

20 de produits chimiques, etc.

#### Exemple 1

Dans un système de récurage double face standard, un indexage d'humidité envoyée est utilisé pour modifier l'état de surface des substrats d'hydrophobe en hydrophile. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage extérieur où les substrats sont récurés dans une solution d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pour enlever la contamination générale particulière. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage intérieur où les substrats sont récurés dans une solution d'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats peuvent alors être rincés, mis en rotation, séchés et stockés.

## Exemple 2

Dans un système de récurage double face standard, un indexage d'humidité envoyée est utilisé pour modifier l'état de surface des substrats d'hydrophobe en hydrophile. Afin de réduire l'amplitude de la contamination métallique associée habituellement à ce procédé, une solution d'acide citrique est ajoutée au début de ce procédé. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage extérieur où les substrats sont récurés dans de l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pour enlever la contamination particulaire générale. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage intérieur où les substrats sont récurés une seconde fois dans une solution d'acide citrique pour enlever la contamination métallique supplémentaire. Les substrats peuvent alors être rincés, mis en rotation, séchés et stockés.

## Exemple 3

Cet exemple concerne les substrats épitaxiaux de silicium utilisant des solutions d'acide citrique d'approximativement 0,1 à 0,3% en poids dans un système de récurage double face où l'indexage d'humidité envoyée a été remplacé par un bain mégasonique. L'état de surface des substrats est modifié d'hydrophobe en hydrophile et la contamination est enlevée dans le bain mégasonique. En fonction du type de contamination que l'on désire enlever, on peut utiliser diverses solutions dans le bain mégasonique, telles que  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  (solution SC-1 du procédé RCA) pour enlever la contamination par film,  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  pour enlever la contamination particulaire générale,  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  avec de l'acide citrique pour enlever la contamination par film et la contamination métallique ou juste de l'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats sont ensuite transférés depuis le bain mégasonique vers le poste de brossage extérieur où les substrats peuvent être récurés

dans  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour enlever la contamination particulaire générale,  $\text{NH}_4\text{OH}$  avec de l'acide citrique (à un niveau de pH d'approximativement 8 à 11) pour enlever la contamination particulaire générale et la contamination métallique, 5 juste de l'acide citrique pour enlever la contamination métallique, ou juste de l'eau. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage intérieur où les substrats sont récurés dans une solution d'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats 10 peuvent alors être rincés, mis en rotation, séchés et stockés.

#### Exemple 4

Cet exemple concerne les substrats après CMP utilisant des solutions d'acide citrique d'approximativement 0,5 à 2,0% en poids, dans un système de récurage double face où l'indexage d'humidité envoyée a été remplacé par un bain mégasonique. L'état de surface des substrats est modifié d'hydrophobe en hydrophile et la contamination est enlevée dans le bain mégasonique. En fonction du type de contamination que l'on désire enlever, on utilise diverses solutions dans le bain mégasonique, tel que  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  (solution SC-1 de RCA) pour enlever la contamination par film, du  $\text{NH}_4\text{OH}$  dilué pour enlever la contamination particulaire générale, du  $\text{NH}_4\text{OH}$  25 avec de l'acide citrique pour enlever la contamination particulaire générale et la contamination métallique, ou juste de l'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats sont ensuite transférés du bain mégasonique vers le poste de brossage extérieur où les 30 substrats peuvent être récurés dans  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour enlever la contamination particulaire générale, ou dans de l'acide citrique pour enlever la contamination métallique. Les substrats sont ensuite transférés vers le poste de brossage intérieur où les substrats peuvent être récurés dans 35 une solution d'acide citrique pour enlever la contamination

tion métallique ou juste de l'eau. Les substrats peuvent alors être rincés, mis en rotation, séchés et stockés.

Ainsi, un procédé de suppression de métaux dans un dispositif de récurage a été décrit. Bien que des 5 modes spécifiques de réalisation, y compris un équipement spécifique, des étapes de traitement, des paramètres de traitement, des matériaux, des solutions spécifiques etc. aient été décrits, diverses modifications des modes de réalisation décrits apparaîtront à l'homme du métier à la 10 lecture de la présente description. Par conséquent, il doit être compris que de tels modes de réalisation sont simplement représentatifs de l'invention dans son sens large et non pas restrictif et que la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation spécifiques 15 représentés et décrits.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un substrat consistant à:
  - fournir un substrat,
  - 5 immerger ledit substrat dans une solution comportant un mélange d'acide et de peroxyde d'hydrogène,
    - ajuster ladite solution à un niveau de pH d'approximativement 6,5 à 14.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide est choisi parmi le groupe constitué de l'acide citrique et du citrate di-ammonique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit niveau de pH est ajusté en ajoutant une composition basique.
- 15 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite composition basique est choisie parmi le groupe constitué d'hydroxyde d'ammonium, de la choline, et de l'hydroxyde de tétraméthyle ammonium.
- 20 5. Procédé de traitement d'un substrat, caractérisé en ce qu'il consiste à:
  - fournir un substrat,
  - 5 immerger ledit substrat dans une solution comportant une solution d'acide et de peroxyde d'hydrogène, dans laquelle ledit acide est choisi parmi le groupe constitué de l'acide citrique et du citrate di-ammonique,
  - 25 ajuster ladite solution à un niveau de pH d'approximativement 6,5 à 14, ledit niveau de pH étant ajusté en ajoutant une composition basique, et ladite composition basique étant choisie dans le groupe constitué de:
  - 30 hydroxyde d'ammonium, choline, et hydroxyde de tétraméthyle ammonium.
- 35 6. Procédé pour réduire simultanément les méttaux superficiels et les particules générales dans un dispositif de récurage, caractérisé en ce qu'il consiste à:

24

substrat,  
substrat dans un dispositif de ré-  
substrat, et  
lution acide dans ledit dispositif de récurage dudit substrat.  
la revendication 6, caractérisation acide est constituée de ci-  
réduire simultanément les mé-  
particules générales dans un  
e pastille, caractérisé en ce  
rat,  
strat dans un dispositif de ré-  
substrat, et  
ction acide audit dispositif de ledit substrat, ladite solution citrate d'ammonium.  
enlever les contaminants métal-  
surfaces d'un substrat dans un  
aractérisé en ce qu'il consiste  
rat,  
substrat mouillé après polis-  
.1 de silicium, et avant récu-  
trat dans un dispositif de ré-  
substrat dans une solution de ré-  
tion constituée d'acide citri-  
écurage tout en récurant ledit

26

ledit substrat mouillé après polis-  
ge,  
it substrat dans un dispositif de ré-

sdites pastilles dans une solution de des tensioactifs dilués et un réac-

é selon la revendication 13, caracté-  
lits tensioactifs dilués sont consti-  
cides.

lé selon la revendication 13, caracté-  
t réactif est choisi parmi le groupe

itrique, l'acide oxalique, et d'un mé-  
cide citrique et d'acide oxalique.

dé selon la revendication 13, caracté-  
te solution de récurage contenant le-  
.veau de pH situé dans la plage de 1,6

idé pour enlever des particules, des s organiques superficiels après polis-  
'aide de produit chimique, caractérisé  
se à:

in substrat,  
it substrat,  
c ledit substrat mouillé après polis-  
rage,  
edit substrat dans un dispositif de ré-

lesdites pastilles dans une solution de e de tensioactif dilué et d'un réactif,  
quel lesdits tensioactifs dilués sont ergents acides,

quel ledit réactif est choisi parmi le de l'acide citrique, de l'acide oxali-

et

fournir un substrat,

placer ledit substrat dans un dispositif de récurage,

récurer ledit substrat, et

ajouter une solution acide dans ledit dispositif de récurage pendant le récurage dudit substrat.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite solution acide est constituée de citrate d'ammonium.

10 8. Procédé pour réduire simultanément les métaux superficiels et les particules générales dans un dispositif de récurage de pastille, caractérisé en ce qu'il consiste à:

fournir un substrat,

15 placer ledit substrat dans un dispositif de récurage,

récurer ledit substrat, et

ajouter une solution acide audit dispositif de récurage tout en récurant ledit substrat, ladite solution acide étant constituée de citrate d'ammonium.

20 9. Procédé pour enlever les contaminants métalliques superficiels des surfaces d'un substrat dans un dispositif de récurage, caractérisé en ce qu'il consiste à:

25 fournir un substrat,

maintenir ledit substrat mouillé après polissage, après dépôt épitaxial de silicium, et avant récure-

30 rage,

placer ledit substrat dans un dispositif de ré-

curage,

ajouter une solution constituée d'acide citrique à ladite solution de récurage tout en récurant ledit

35 substrat.

et

re-

ige

pôt

de

ste

tre

dit

té-

po-

té-

eau

0 à

té-

sie

ide

et

ipôt

de

iste

itre

udit

dans lequel ledit potentiel zêta est une répulsion positif à positif,

dans lequel une solution de nettoyage établit ledit potentiel zêta,

5 dans lequel ladite solution de nettoyage a un niveau de pH situé dans la plage allant approximativement de 0 à 2,8, et

10 dans lequel ladite solution de nettoyage est choisie parmi le groupe constitué de: l'acide citrique, l'acide oxalique, et d'un mélange à la fois d'acide citrique et d'acide oxalique.

23. Procédé de traitement d'un substrat caractérisé en ce qu'il consiste à:

15 traiter un substrat dans une première opération de traitement,

maintenir ledit substrat dans une solution comportant un acide, et

traiter ledit substrat dans une seconde opération de traitement.

20 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit acide est choisi parmi le groupe constitué de: l'acide citrique, le citrate d'ammonium et l'acide oxalique.

25 25. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que ladite première opération de traitement est constituée d'une opération de récurage.

FIGURE 1a

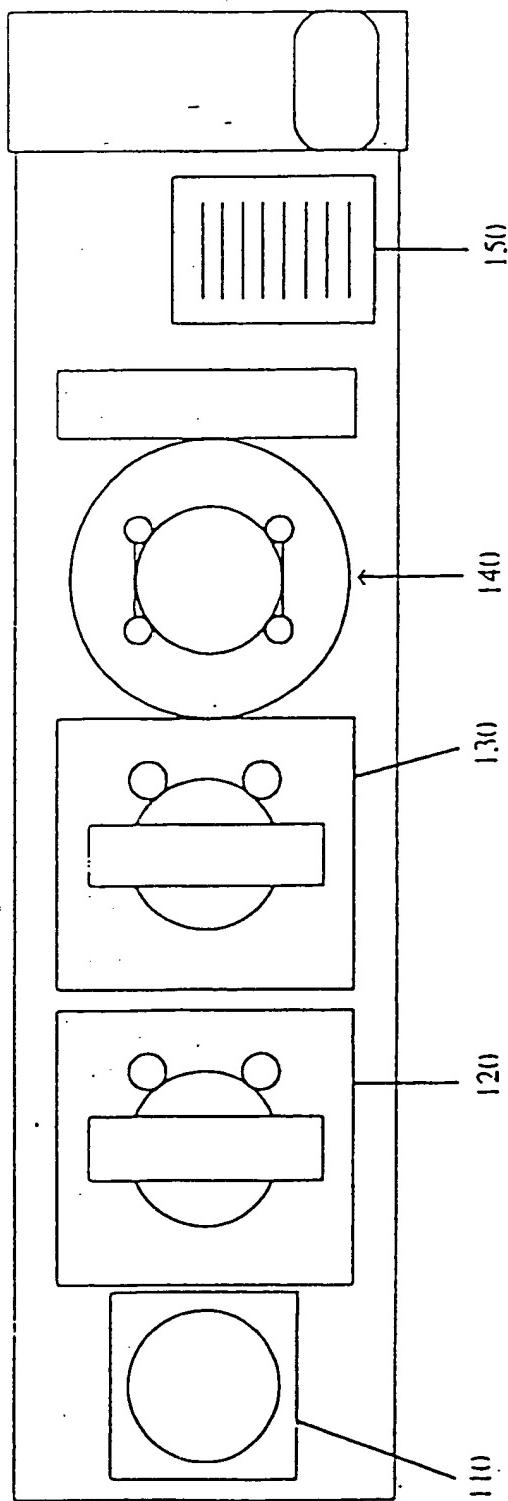


FIGURE 1 b

